

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

⑨ 公開特許公報(A) 平2-306902

⑦ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)12月20日

A 01 N 25/04
25/24
25/30

102

7043-4H
7043-4H
7043-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全1頁)

③ 発明の名称 抗菌剤組成物

① 特 願 平1-128566

② 出 願 平1(1989)5月22日

⑦ 発 明 者 久 下 忠 男 大阪府高槻市松原町21番8号
 ⑦ 発 明 者 鶴 岡 節 雄 大阪府大阪市東淀川区小松3丁目4番地1-1015号
 ⑦ 出 願 人 協和技研株式会社 大阪府吹田市南金田1丁目4番46号
 ⑦ 出 願 人 ハマリ産業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番7号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 三輪 鐵雄

明 細 書

1. 発明の名称

抗菌剤組成物

2. 特許請求の範囲

①) 抗菌剤、非イオン界面活性剤、結合剤および水からなり、

上記非イオン界面活性剤は、少なくとも1種の芳香族系非イオン界面活性剤と少なくとも1種の非芳香族系非イオン界面活性剤の組合せからなり、

上記結合剤は、抗菌剤を被覆体に固定化するものであって、

上記抗菌剤、非イオン界面活性剤および結合剤の組成割合が、

抗菌剤	1～80重量%
非イオン界面活性剤	0.1～8重量%
結合剤	12～59重量%

であり、抗菌剤を平均粒径0.2～1μmの微粒子状に分散化したことを特徴とする水分散系の抗菌剤組成物。

2. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は水分散系の抗菌剤組成物に関する。

(従来の技術)

抗菌剤は、主として細菌、カビ(黴)などの生体抑制または殺滅を行う物質であり、たとえば塗布の原料やそれを被覆した被覆製品の抗菌防臭剤、あるいは紙製品、不織布などの抗菌、抗カビ剤、抗菌用または抗カビ用塗料、樹脂カパー、硬質などのトイレットタイル製品の抗菌、抗カビ剤、タイル、床板、壁紙などのプラスチック製品の抗菌、抗カビ剤などに、それぞれの用途に適した抗菌剤を選択して使用されている。

そして、この抗菌剤は、水に不溶性であるため、被覆は固着状態で被覆物に添加して盛り込むか、あるいは有機溶剤中に溶解して溶液状態で使用されていた。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、有機溶剤は、毒性、引火性などにおいて、問題を有し、抗菌剤を有機溶剤中に溶解して使

特開平2-306902(3)

ルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテルなどが用いられる。

これら芳香族系非イオン界面活性剤の具体例としては、たとえばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクタフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテルなどがあげられる。

一方、非芳香族系非イオン界面活性剤としては、たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、シキ酸脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルなどが用いられる。

これら非芳香族系非イオン界面活性剤の具体例としては、たとえばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオ

キシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンオレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ソルビタンラウレート、ソルビタンペルミテート、ソルビタンステアレート、ソルビタンオレート、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンペルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンオレート、エチレンオキサイド・プロピレンオキサイドブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンオレイルエーテルなどがあげられる。

そして、これら芳香族系非イオン界面活性剤と非芳香族系非イオン界面活性剤との割合としては、重量比で1:4〜4:1にするのが好ましい。

本発明において、組合剤は、抗菌剤を被覆体に被膜に固定化するためのものであるが、この組合

剤としては、たとえばフェニール樹脂系、オレフィン樹脂系、イソシアネート樹脂系、エポキシ樹脂系、酢酸ビニル樹脂系、アクリル共重合体樹脂系、シアノアクリル樹脂系、ウレタン樹脂系、ニトリルゴム系、シリコン樹脂系、エチレン樹脂系のもののうち、水エマルジョン系ものが好適である。これらは2種以上混合して用いられる。

これら組合剤の具体例としては、たとえばポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸エステル、アクリル系とビニル系の共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ウレアーキルムアルデヒド縮合物、レゾルシノール-ホルムアルデヒド縮合物、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ビニルウレタン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-ビニルピリジン三元共重合体、ポリイソブチレン、ブチルゴム、

ポリイミドなどがあげられる。

本発明において、これら抗菌剤と非イオン界面活性剤と組合剤との組成割合は、抗菌剤が1〜80%、非イオン界面活性剤が0.1〜3%、組合剤が12〜99%である。ただし、いずれの成分も固形分としての量である。

すなわち、抗菌剤の組成割合が上記範囲より少ない場合は、抗菌剤の作用が十分に発揮されず、また抗菌剤の組成割合が上記範囲より多くなると、抗菌剤を被覆体上に分散させることができなくなり、また被覆剤量の低下により、抗菌剤を被覆体上に被膜に固定化することができなくなる。

非イオン界面活性剤の組成割合が上記範囲より少ない場合は、抗菌剤を被覆体上に分散させることができなくなり、また非イオン界面活性剤の組成割合が上記範囲より多くなると、非イオン界面活性剤自身の結合により凝集性が現れて、抗菌剤を被覆体上に分散させることができなくなる。

そして、組合剤の組成割合が上記範囲より少な

して、抗菌剤の微分酸化を比較した。使用した分散装置と分散時間および抗菌剤の平均粒子径の関係を第1表に示す。なお、抗菌剤の平均粒子径の測定は島津製作所社製のPARTICLE ANALYZERによって行った。

第 1 表

	抗菌剤の平均粒子径(μm)			
	0分 分散	30分 分散	60分 分散	24時間 分散
グラインドミル	5.5	5.5	5.5	1.8
超音波攪拌機	5.5	5.5	5.5	1.9
連続式密閉水平型ミル	5.5	0.59	0.48	—

第1表に示すように、連続式密閉水平型ミルによれば、短い分散時間で抗菌剤が微粒子状に微分酸化した水分散液が得られる。

さいと、綿布の抗菌剤の保持量が著しく大きくなる。

実験例2

実験例1で調製した抗菌剤を含有する2種類の分散液（すなわち、抗菌剤が平均粒子径1.8 μm で分散する分散液および抗菌剤が平均粒子径0.48 μm で分散する分散液）に下記の配合で結合剤（ポリエチルアクリレート）を配合したものと、結合剤を配合していないものとの4種類の抗菌剤組成物を調製した。

結合剤：あり

実験例1の分散液	50 %
ポリエチルアクリレート	25 %
水	25 %

結合剤：なし

実験例1の分散液	50 %
水	50 %

上記4種類の抗菌剤組成物を水で15倍に希釈し、室温でこの抗菌剤組成物の希釈液中に実験例1と同様に綿布を浸漬し、以後も実験例1と同様に乾

時間平2-306902(5)

つぎに、上記抗菌剤を含有する3種類の分散液を水で30倍に希釈し、この希釈液中に綿布を30分間浸漬し、浸漬後、2分間遠心分離にかけ、100℃で30分間乾燥した後、デシケータ内で冷却して、抗菌剤を綿布に加工処理した。

上記のようにして抗菌剤を加工処理した綿布の抗菌剤の保持量を分光光度で測定した。抗菌剤の平均粒子径と保持量および使用した分散装置の関係を第2表に示す。

第 2 表

	抗菌剤の平均 粒子径(μm)	抗菌剤の保持 量(ppm)
グラインドミル	1.8	300
超音波攪拌機	1.8	200
連続式密閉水平型ミル	0.48	2,000

第2表に示すように、抗菌剤の平均粒子径が小

微して、綿布に加工処理を施した。

この加工処理した綿布をJIS K 0217 103 法により測定し、抗菌剤量の増加に伴う抗菌剤の保持量の変化を調べた。その結果を第3表に示す。なお、第3表においては、抗菌剤組成物を抗菌剤の平均粒子径と結合剤の有無で示す。

第 3 表

	抗菌剤の保持量(ppm)			
	抗菌剤 0倍	抗菌剤 5倍	抗菌剤 10倍	抗菌剤 30倍
平均粒子径 1.8 μm の 結合剤なし	2,000	200	0	0
平均粒子径 0.48 μm の 結合剤なし	2,000	500	100	100
平均粒子径 1.8 μm の 結合剤あり	2,000	500	20	0
平均粒子径 0.48 μm の 結合剤あり	2,000	1,850	1,600	1,600

第3表に示すように、抗菌剤を平均粒子径0.48 μm の微粒子状に微分散し、結合剤を配合した抗

特開平2-306902(7)

第 5 表

得られた試料A、B、Cの抗菌剤組成物中の抗菌剤の平均粒子径を測定した結果を第5表に示す。

また、上記試料A、B、Cの抗菌剤組成物を水で30倍に希釈し、至適でこの希釈液中に試験菌と同様に培養を繰り返す、以後も同様に同様にして、最終に加工過程を終了した。

この加工過程したものを JIS L 0217 103 法により洗脱し、洗脱回数が増加により得る抗菌剤の保持量の変化を調べた。その結果を第5表に示す。

試料	抗菌剤の平均粒子径(μm)	抗菌剤の保持量(ppm)			
		洗脱0回	洗脱5回	洗脱10回	洗脱30回
A	0.48	2,000	1,850	1,600	1,500
B	2.5	2,000	200	100	0
C	2.8	2,000	200	0	0

試料Aの抗菌剤組成物は、非イオン界面活性剤として、芳香族系非イオン界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）と非芳香族系非イオン界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルエーテルとポリオキシエチレンステアレートとエチレンオキサイド・アロピレンオキサイドブロックポリマー）との重量比1：1の混合物を用

いたものであるが、上記第5表に示すように、この試料Aの抗菌剤組成物は、抗菌剤が平均粒子径0.48μmという微粒子状に分散乳化しており、30回洗脱後も、1,600ppmという高い濃度で抗菌剤を保持していた。

これに対し、芳香族系非イオン界面活性剤のみを用いた試料Bの抗菌剤組成物は、抗菌剤の平均粒子径が2.5μmで試料Aのように微粒子状にならず、30回洗脱後には、抗菌剤の保持量が0になっていた。また、非芳香族系非イオン界面活性剤のみを用いた試料Cの抗菌剤組成物も、抗菌剤の平均粒子径が2.8μmで試料Aのように微粒子状にならず、30回洗脱後には、抗菌剤の保持量が0になった。

実施例1

下記配合の抗菌剤、非イオン界面活性剤、配合剤および水を遠超式攪拌器で60分間攪拌して、抗菌剤が平均粒子径0.48μmの微粒子状に分散乳化した水分散系の抗菌剤組成物を得た。

抗菌剤

塩酸クロロヘキシジン	10%
トリスクロカルバン	2%
トルナフチート	1%

非イオン界面活性剤

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（HLDB-9）	1%
ポリオキシエチレンラウリルエーテル（HLB14.0）	0.3%
ポリオキシエチレンソルビタンモノステレート（HLB15.0）	0.2%

配合剤

メチルメタクリレートとフロキシエチレンメタクリレート共重合体（共重合比 90:10）	16%
エチレン-酢酸ビニル共重合体（共重合比 50:50）	16%

水 53.5%

上記配合剤の抗菌剤と非イオン界面活性剤と配合剤からなる非水成分でのそれらの組成割合を示

第 7 表

	抗菌剤保持量(ppm)	
	法液 0 回	法液 5 回
試料地 1	5,490	5,900
試料地 2	1,800	1,500

第 7 表に示すように、抗菌剤の初期保持量を少なくした試料地 2 でも、5 回洗滌後において、500ppm という高い抗菌剤保持量を示した。

(抗菌防臭性)

上記試料地 1 および試料地 2 のアクリル繊維布を AATCC の試験方法 100 による菌数減少率試験を行い、その抗菌防臭性を調べた。

抗菌性は、綿起器布に対する場合と同様に、*Staphylococcus aureus* (PO 13277) である。

上記試料地 1 および試料地 2 のアクリル繊維布

抗菌剤

2-ベンゾイミダゾリル
カルバミン酸メチル 15%

非イオン界面活性剤

ポリオキシエチレンノニルフェニル
エーテル (HLB 8.9) 1%

ポリオキシエチレンソルビタン
モノレート (HLB 15.0) 2%

結合剤

ポリエチルアクリレート 15%

スチレン-ブタジエン共重合体 8%

(共重合比 25:75)

水

上記抗菌剤組成物における抗菌剤と非イオン界面活性剤と結合剤とからなる非水成分でのそれらの組成割合を示す次のとおりである。

抗菌剤 36.6%

非イオン界面活性剤 7.3%

結合剤 56.1%

また、これら非水成分 100 重量部に対する水の

荷重平 2-305902 (9)

の 5 回洗滌後の加工品質をしていないアクリル繊維布に対する抗菌剤の増減量は、下記の第 8 表に示すとおりであり、いずれも増減量の 1.6 を上回っていた。

第 8 表

	増減量
試料地 1	5,205
試料地 2	5,110

実施例 2

下記配合の抗菌剤、非イオン界面活性剤、結合剤および水を実施例 1 と同様の操作で分量させ、抗菌剤が平均粒子径 0.59 μm の微粒子状に分散化した水分散系の抗菌剤組成物を得た。ただし、使用した抗菌剤は、固体状では平均粒子径が 30 μm のものであった。

量は約 144 重量部であり、非イオン界面活性剤の芳香族系のもの（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）と非芳香族系のもの（ポリオキシエチレンソルビタンモノレート）との割合は重量比で 1:2 である。

上記の抗菌剤組成物を水で 10 倍に希釈し、ポリ塩化ビニルシート (50cm \times 50cm) の表面に均一にスプレー塗布した後、乾燥して、皮膜形成型の抗菌剤処理ビニルシートを成型した。

このシートの一部を細断し、メタノールで抗菌剤を抽出した後、抗菌剤の含有量を吸光度法にて測定したところ、抗菌剤の含有量は 0.06% であった。

比較例 1

塩化ビニル樹脂に平均粒子径 30 μm の 2-ベンゾイミダゾリルカルバミン酸メチルを塩化ビニル樹脂に対して 0.2% 添加し、絞り込んだ後、シート化した。

このシートの一部を細断し、実施例 2 と同様に抗菌剤の含有量を測定したところ、抗菌剤の含有

特開平2-306902 (11)

図9に示すように、本発明の実施例2では、耐水性試験による抗菌剤の含有量の低下が少なく、また、引水性試験後も、広カビ試験でのカビ抵抗性が優れていた。これに対し、比較例1では、耐水性試験による抗菌剤含有量の低下が大きく、また、耐水性試験後の広カビ試験では、カビ抵抗性が実施例2に比べて劣っていた。このように、比較例1の耐水性試験後の抗菌剤含有量が実施例2より多いにもかかわらず、カビ抵抗性が悪かったのは、実施例2の場合は、抗菌剤組成物をスプレー塗布して被覆体の裏面に塗布しているの、被覆体の裏面に抗菌剤が集中して存在するため、全体としての含有量が少なくても優れたカビ抵抗性が発揮されるが、比較例1では抗菌剤を被覆体に塗り込んでいるので、全体としての抗菌剤含有量のわりには、表面層の抗菌剤量が少なく、そのため耐水性試験後のカビ抵抗性が悪くなったものと考えられる。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明では、水分散系で、

安全で使いやすく、かつ抗菌剤が被覆体に牢固に固定されて、優れた抗菌動員性、広カビ性を発揮するなど、船舶の良使用がでる抗菌剤組成物を提供することができた。

特許出願人 昭和造船株式会社 ほか1名

代理人 弁理士 三 崎 啓 雄

